

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

K. Utsugi et al.

11/6/01

Q67040

10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年11月 6日

出願番号

Application Number:

特願2000-337804

出願人

Applicant(s):

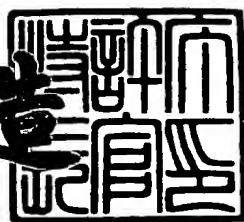
日本電気株式会社

J1045 U.S. PRO  
09/985852  
11/06/01



特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



2001年 8月31日

出証番号 出証特2001-3077790

【書類名】 特許願

【整理番号】 34601596

【提出日】 平成12年11月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 宇津木 功二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 森 満博

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 入山 次郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 山本 博規

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 輝之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基体上に、金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層を含む負極を有するリチウム二次電池であって、前記負極が少なくとも一種の金属フッ化物を含有する金属フッ化物層を有し、前記リチウム層と前記金属フッ化物層とが真空成膜により形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記負極の表面に前記金属フッ化物層を有することを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記金属フッ化物層が前記導電性基体と接していることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記負極が、リチウム層と、金属フッ化物層とを交互に積層した多層構造をしていることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 導電性基体上に、金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層を含む負極を有するリチウム二次電池であって、前記負極が、リチウム層と、少なくとも一種の金属フッ化物を含有する金属フッ化物層とを交互に積層した多層構造をしていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項6】 導電性基体上に、金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層を含む負極を有するリチウム二次電池であって、前記リチウム層が、さらに、少なくとも一種の金属フッ化物を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項7】 前記リチウム層が真空成膜により形成されていることを特徴とする請求項6に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 前記リチウム層中の前記金属フッ化物の含有量が1～50at%であることを特徴とする請求項6に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 前記負極の表面に、炭化水素またはエステル（ただし、炭素の一部がケイ素で置換されているもの、水素の一部または全部がフッ素で置換さ

れているものを含む)を少なくとも1種含有する疎水性物質層を有することを特徴とする請求項1または3~8のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 前記疎水性物質層の下に前記金属フッ化物層を有することを特徴とする請求項9に記載のリチウム二次電池。

【請求項11】 前記金属フッ化物層の下に、炭化水素またはエステル(ただし、炭素の一部がケイ素で置換されているもの、水素の一部または全部がフッ素で置換されているものを含む)を少なくとも1種含有する疎水性物質層を有することを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項12】 導電性基体上に、金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層を含む負極を有するリチウム二次電池であって、前記負極が、炭化水素またはエステル(ただし、炭素の一部がケイ素で置換されているもの、水素の一部または全部がフッ素で置換されているものを含む)を少なくとも1種含有する疎水性物質層と、少なくとも一種の金属フッ化物を含有する金属フッ化物層とを有し、前記負極の表面が前記疎水性物質層または前記金属フッ化物層であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項13】 前記負極の表面に前記金属フッ化物層を有し、その下に前記疎水性物質層を有し、その下に前記リチウム層を有することを特徴とする請求項12に記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 前記負極の表面に前記疎水性物質層を有し、その下に前記金属フッ化物層を有し、その下に前記リチウム層を有することを特徴とする請求項12に記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 前記リチウム層と前記金属フッ化物層とが真空成膜により形成されていることを特徴とする請求項12~14のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項16】 前記金属フッ化物がフッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化銀、フッ化アルミニウムまたはフッ化カルシウムのいずれか少なくとも1種であることを特徴とする請求項1~15のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項17】 前記疎水性物質層が、カルボン酸エステル（ただし、炭素の一部がケイ素で置換されているもの、水素の一部または全部がフッ素で置換されているものを含む）を含有することを特徴とする請求項9～16のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項18】 前記疎水性物質層が、フタル酸エステルまたは安息香酸エステル（ただし、炭素の一部がケイ素で置換されているもの、水素の一部または全部がフッ素で置換されているものを含む）のいずれか1種以上を含有することを特徴とする請求項9～16のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項19】 前記疎水性物質層が、フタル酸ジオクチル、セチルナフタリンまたはネロリ油のいずれか1種以上を含有することを特徴とする請求項9～16のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項20】 負極の金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層と、少なくとも一種の金属フッ化物を含有する金属フッ化物層とを真空成膜により形成する工程を有することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

【請求項21】 請求項1～19のいずれかに記載のリチウム二次電池を製造する請求項20に記載のリチウム二次電池の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、金属リチウムまたはその合金を負極活物質としたリチウム二次電池とその製造方法に関し、特にデンドライト等が成長しにくく、サイクル特性に優れたリチウム二次電池とその製造方法に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

負極に金属リチウムを用いた非水電解液リチウム電池は、エネルギー密度に優れ、起電力が大きな電池が得られるものの、充電時に負極のリチウム表面において、デンドライトが成長し、場合によってはデンドライトがセパレーターを突き破って正極との間で短絡が生じたり、リチウムのデンドライトが導電性基体（集電体）から剥がれ落ちるなどの現象が見られることがある。これらの要因により

電池が機能しなくなるのみならず、短絡により異常反応が起きて電池の安全性の低下や電池のサイクル特性が低下する等の問題が生じる場合がある。

## 【0003】

金属リチウムのデンドライト発生を抑制するには、エネルギー的に均一な析出および溶解反応の進行を繰り返し行うことが望ましい。そのためには金属リチウム結晶構造の均一性、そしてその反応が起こる表面での表面反応および表面被膜の均一性が必要である。

## 【0004】

そこで、金属リチウムに、アルミニウム、ビスマス、鉛、錫、インジウム等の成分を混合して合金化を行ったり、あるいは金属リチウムの表面に酸化物層を形成することによってデンドライトの生成を抑制することが提案されている。ところが、これらの方法では、金属リチウムからなる負極に比べて電池の動作電圧が低下し、エネルギー密度が小さくなるという問題がある。また、これらの合金を用いた場合、充放電の繰り返しによってリチウム合金が微粉化して崩壊する場合があるという問題もある。

## 【0005】

また、金属リチウムまたはその合金の表面に、化学反応を利用してフッ化リチウム等からなる被膜層を設けることによってデンドライトの生成を抑制することが提案されている。

## 【0006】

例えば、特開平7-302617号公報には、負極の表面にフッ化リチウム等のリチウム化合物を含有する被膜を有する非水電解液電池が開示されている。このフッ化リチウムの被膜は、リチウム金属の空気中での自然酸化により形成されている水酸化リチウムや酸化リチウムの被膜を有する負極をLiPF<sub>6</sub>と水が含まれる電解液に曝し、前記負極を水と反応させ、次いでフッ化水素と反応させて得られる。しかしこれらのフッ化リチウム被膜は、電極界面と液との反応を利用したものであり、副反応成分が被膜中に混入しやすく、均一な被膜ができにくい。また、水酸化リチウムや酸化リチウムの被膜が均一に形成されていない場合や一部リチウムがむきだしになっている部分が存在する場合もあり、これらの場合には

均一な薄膜の形成ができないばかりか、水やフッ化水素等との反応による安全性の問題が生じることもある。また、反応が不十分であった場合には、フッ化物以外の不要な被膜が残り、イオン伝導性の低下を招く等の悪影響がある。さらに、このような界面での化学反応を利用してフッ化物層を形成する方法では、利用できるフッ化物や電解液の選択幅が限定され、安定な被膜の形成は難しい。このような理由のため、このものは充分なサイクル寿命が得られず、未だ実用に至っていない。

## 【0007】

特開平8-250108号公報には、金属リチウムもしくはリチウム-アルミニ合金から成る金属箔を、少量の薄いフッ化水素を含むアルゴンガスもしくは窒素ガス雰囲気下に放置して反応させ、金属箔（負極）表面にフッ化リチウムの被膜を形成する方法が開示されている。この場合、リチウム金属表面にあらかじめ被膜が存在する場合、特に複数種の被膜が存在する場合には反応が不均一になりやすく、完全にフッ化リチウムの被膜を形成することは困難である。また、フッ化水素と金属リチウム界面との反応でフッ化リチウムを形成するものであり、フッ化リチウム被膜を厚く形成する必要のある場合においては不向きである。その結果、十分なサイクル特性のリチウム二次電池を得ることができない。

## 【0008】

さらに、特開平11-288706号公報には、均一な結晶構造すなわち(100)結晶面が優先的に配向しているリチウムシートの表面に、岩塩型結晶構造を持つ物質を主成分とする表面皮膜を形成することにより、均一なリチウムの析出溶解反応すなわち電池の充放電を行うことができ、金属リチウムのデンドライト析出反応を抑え、電池のサイクル寿命が向上することが開示されている。表面皮膜に用いる物質としては、リチウムのハロゲン化物を有していることが好ましく、LiCl、LiBr、LiIより選ばれる少なくとも一種と、LiFとの固溶体を用いることが好ましいと述べられている。ここでは、LiCl、LiBr、LiIの少なくとも一種と、LiFとの固溶体皮膜を形成するために、押圧処理（圧延）により作成した(100)結晶面がシート表面に優先的に配向しているリチウムシートを、塩素分子もしくは塩素イオン、臭素分子もしくは臭素イオン、ヨウ素分子もしくはヨウ素イオ

ンのうち少なくとも一種とフッ素分子もしくはフッ素イオンを含有している電解液に浸すことにより非水電解質電池用負極を作成する。この技術の場合、圧延のリチウムシートを用いており、リチウムシートが大気中に曝されやすいため表面に水分などに由来する皮膜が形成されやすく、活性点の存在が不均一となり目的とした安定な皮膜を作ることができず、デンドライトの抑制が不十分である。また、電解液に浸することで皮膜を形成しているので、前述した特開平7-302617号公報と同じような問題もある。さらには、圧延のリチウムシートを用いているので、アモルファスリチウム層を用いた場合と比べてデンドライトが発生しやすく、十分なサイクル寿命が得られない場合もある。

#### 【0009】

一方、金属リチウムとして、圧延によって製造したものに代えて、アモルファスリチウムまたはアモルファスリチウム合金からなる層を少なくとも表面に有する負極を用いることが特開平7-296812号公報において提案されている。これは、アモルファス化することによって、金属リチウム負極の表面にデンドライト成長の特異点となる結晶粒界等の活性点を形成されにくくしてLiイオンの析出を均一化し、かつアモルファス構造に基づく高い原子空孔密度により析出したりチウムが負極内部に効率よく拡散して負極表面の特定箇所に活性点が集中することを防止するものである。しかし、アモルファス化のみではサイクル特性の優れた電池を得ることは難しい。また、アモルファスリチウムまたはアモルファスリチウム合金を用いるだけでは、電池作製時の雰囲気や電解液、正極、セパレータ等の材料に含まれる水分などによる反応が生じやすく、電池作製プロセスやその構成要素において厳密な条件が必要とされる。

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、金属リチウムまたはその合金を含んだ負極のデンドライトの成長を抑制し、エネルギー密度、起電力に優れ、サイクル寿命にも優れたリチウム二次電池とその製造方法を提供することを課題とする。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

上記のような本発明の目的は以下の発明により達成される。

- (1) 導電性基体上に、金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層を含む負極を有するリチウム二次電池であって、前記負極が少なくとも一種の金属フッ化物を含有する金属フッ化物層を有し、前記リチウム層と前記金属フッ化物層とが真空成膜により形成されていることを特徴とするリチウム二次電池。
- (2) 導電性基体上に、金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層を含む負極を有するリチウム二次電池であって、前記負極が、リチウム層と、少なくとも一種の金属フッ化物を含有する金属フッ化物層とを交互に積層した多層構造をしていることを特徴とするリチウム二次電池。
- (3) 導電性基体上に、金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層を含む負極を有するリチウム二次電池であって、前記リチウム層が、さらに、少なくとも一種の金属フッ化物を含有することを特徴とするリチウム二次電池。
- (4) 導電性基体上に、金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層を含む負極を有するリチウム二次電池であって、前記負極が、炭化水素またはエステル（ただし、炭素の一部がケイ素で置換されているもの、水素の一部または全部がフッ素で置換されているものを含む）を少なくとも1種含有する疎水性物質層と、少なくとも一種の金属フッ化物を含有する金属フッ化物層とを有し、前記負極の表面が前記疎水性物質層または前記金属フッ化物層であることを特徴とするリチウム二次電池。
- (5) 負極の金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層と、少なくとも一種の金属フッ化物を含有する金属フッ化物層とを真空成膜により形成する工程を有することを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。

#### 【0012】

#### 【発明の実態の形態】

本発明者らは、金属リチウムまたはその合金上に存在する被膜の化学反応を利用せず、真空成膜によって金属リチウムまたはその合金に金属フッ化物を含んだ層を付加して負極を作成したところ、サイクル特性に優れたリチウム二次電池が得られることを見出した。

#### 【0013】

すなわち、前記課題を解決するために本発明が提供する手段は、導電性基体上に、真空成膜により形成される金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層を含む負極を有し、前記負極に真空成膜により形成される少なくとも一種の金属フッ化物を含有する金属フッ化物層が含まれるリチウム二次電池である。この場合、真空中で金属リチウムまたはその合金からなる層（リチウム層）を形成するため、従来のようにその表面に水酸化リチウムや酸化リチウム等の被膜が存在することはない。そして、真空を破らずリチウム層の上に連続的に金属フッ化物層を形成するので、アモルファス性に優れ、表面が平滑な界面の金属フッ化物からなる被膜を有する負極が得られる。また、真空成膜によれば金属フッ化物層は均一に成膜できる。その結果、後述する実施例で明らかになると思うが、本発明のリチウム二次電池は、表面被膜の化学反応を利用して金属フッ化物層を成膜する従来のものと比べてデンドライトの発生・成長が抑制され、飛躍的にサイクル寿命が向上する。また、本発明では、巻き取り式の真空蒸着装置を用いて真空一貫で集電体上に負極を形成できるので、化学反応を利用した従来の方法よりもプロセスが簡便で、かつ製造時間を短縮してリチウム二次電池が製造できる。

#### 【0014】

本発明において、金属フッ化物層を、負極表面や集電体に接して設けると好適である。金属フッ化物層が負極表面に形成される場合には、電解液、正極、およびセパレーター等の原材料から導入される水分や不純物との反応を抑制できるので、より優れたサイクル寿命が得られる。また、金属フッ化物層が集電体に接して形成される場合には、集電体に付着している水分や不純物と活性なリチウムとが直接接觸することを防止でき、かつ負極の集電体からの剥離を防止できるので、より優れたサイクル寿命が得られる。

#### 【0015】

本発明者らは、また、リチウム層と金属フッ化物層とを多層構造としたり、リチウム層に1種以上の金属フッ化物を混合したり、負極にさらに疎水性物質層を設けることによっても優れた効果が得られることを見出した。

#### 【0016】

負極を金属リチウムまたはその合金を含有する層と少なくとも一種の金属フッ

化物を含有する層とを交互に積層した多層構造とするリチウム二次電池も、負極のデンドライトの成長が抑制され、サイクル寿命が向上する。負極をこのような多層構造にすることで、仮に負極と電解液との界面反応でデンドライトの発生があっても、その成長を負極内部の金属フッ化物層で止めることが可能となる。この場合、層の形成方法は特に限定しなくとも十分なサイクル寿命が得られるが、真空成膜によって成膜すると負極のデンドライトの成長がより抑制され、優れたサイクル寿命が得られるので好ましい。

## 【0017】

また、負極が金属リチウムまたはその合金と少なくとも一種の金属フッ化物とを含有する層を有するリチウム二次電池も、負極のデンドライトの発生・成長が抑制され、サイクル寿命が向上する。このような金属リチウムまたはその合金に少なくとも一種の金属フッ化物を混合した負極を用いることで、表面がより平滑で安定な薄膜が形成できる。また、1層を形成することでリチウム層と金属フッ化物層との2層を形成するのと同等以上の効果が得られるので、生産性の点で好ましい。この場合、層の形成方法は特に限定しなくとも十分なサイクル寿命が得られるが、真空成膜によって成膜すると負極のデンドライトの発生・成長がより抑制され、優れたサイクル寿命が得られるので好ましい。

## 【0018】

また、負極が、特願2000-198221号に示すような炭化水素またはエステル（ただし、炭素の一部がケイ素で置換されているもの、水素の一部または全部がフッ素で置換されているものを含む）を少なくとも1種含有する疎水性物質層と、少なくとも一種の金属フッ化物を含有する金属フッ化物層とを有し、負極の表面が前記疎水性物質層または前記金属フッ化物層であるリチウム二次電池も、負極のデンドライトの発生・成長が抑制され、サイクル寿命が向上する。疎水性物質層を形成することで、さらに水分などの悪影響を防ぐことができ、サイクル特性に優れた二次電池ができる。この場合、金属フッ化物層とリチウム層の形成方法は特に限定しなくとも十分なサイクル寿命が得られるが、真空成膜によって成膜すると負極のデンドライトの発生・成長がより抑制され、優れたサイクル寿命が得られるので好ましい。

## 【0019】

これらの金属フッ化物層または混合層を有する負極を用いた本発明のリチウム二次電池は、負極の表面が安定しており、デンドライトが発生しにくいので、サイクル特性等の充放電特性が良好なものが得られる。また、金属リチウムやその合金をそのまま使用した場合と比べ、電池組立時に電解液、正極、およびセパレーター等の原材料から導入される水分との反応も抑制できるので、電池を製造する上で有利である。また、本発明のリチウム二次電池は、金属フッ化物層を有さない従来のリチウム二次電池と同等程度の優れたエネルギー密度、起電力が得られる。

## 【0020】

以下、本発明について詳細に述べる。

## 【0021】

本発明のリチウム二次電池は、負極として金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層と少なくとも一種の金属フッ化物を含有する金属フッ化物層とを有し、このリチウム層と金属フッ化物層とは真空成膜により形成されている。金属フッ化物層は、負極の表面に、または、導電性基体（集電体）と接して設けることが好ましい。なお、負極の表面とは、集電体の反対側、電解液に接する面をいう。また、本発明のリチウム二次電池は、金属リチウムまたはその合金と少なくとも一種の金属フッ化物とを含有する層（混合層ともいう）を有し、この混合層は真空成膜により形成されている。なお、前述の通り、本発明のリチウム二次電池は、混合層等その負極の構成によっては真空成膜により形成しなくても従来のものよりも優れたサイクル寿命が得られる。

## 【0022】

本発明の金属フッ化物層が含有する金属フッ化物は、特に限定されないが、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化銀、フッ化アルミニウム、フッ化カルシウム、フッ化コバルト、フッ化ニッケル、フッ化マンガン(II)、フッ化亜鉛等が好ましく、真空成膜の容易性・薄膜の安定性などの観点からフッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化銀、フッ化アルミニウムまたはフッ化カルシウムのいずれか少なくとも一種であることが特に好ましい。金属フッ化物は1種を用

いても2種以上を用いてもよい。

## 【0023】

金属フッ化物層は、通常、真空成膜によりアモルファスのものが得られる。また、金属フッ化物層は、真空成膜により形成しない場合でもアモルファスであることが好ましい。

## 【0024】

金属フッ化物層の厚さは、デンドライトの発生・成長が十分抑制されるので0.01  $\mu$  m以上が好ましく、また、高抵抗化を防ぐ目的で5  $\mu$  m以下が好ましい。全面的にほぼ均一で確実に被膜するには、0.02  $\mu$  m以上が好ましい。特に、金属フッ化物層を電解液と接する最表面に形成する場合には0.05  $\mu$  m以上5  $\mu$  m以下が好ましく、十分な放電容量と十分な被膜の安定性が得られるので0.1  $\mu$  m以上または3  $\mu$  m以下が特に好ましい。

## 【0025】

金属フッ化物層は、安定で均一な活性点が得られるように、真空蒸着方式、スパッタリング真空成膜、CVD方式などの適宜な真空成膜方式で形成する。ただし、前述したように負極の構成によっては金属フッ化物層を真空成膜により形成しなくてもよい。この場合、金属フッ化物層は、例えば、表面被膜の化学反応を利用した成膜方法、圧延等で形成すればよい。金属フッ化物層の成膜条件は特に限定されず、適宜決めればよい。

## 【0026】

真空蒸着については、抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、イオンビーム蒸着等のいずれで行なってもよい。蒸発源は成膜する層の組成と同じものを用いればよい。

## 【0027】

本発明のリチウム層は金属リチウムまたはその合金を含有する。本発明において使用されるリチウム合金は特に限定されないが、Liと、例えばAl、Pb、Sn、In、Bi、Ag、Mg、Ba、Ca、Hg、Pd、Pt、Sr、Teなどの金属との2元または3元以上の合金、あるいはこれらにSi、Cd、Zn、La等を添加したものなどが挙げられる。また、リチウム合金である場合には、リチウム以外の成分の含有量が原子比に基

づいて70%以下のものが十分なエネルギー密度、起電力が得られるので好ましい

【0028】

リチウム層は、通常、真空成膜によりアモルファスのものが得られる。また、リチウム層は、真空成膜により形成しない場合でもアモルファスであることが好ましい。

【0029】

リチウム層の厚さは、十分な起電力と放電容量を得る目的で $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、不必要に体積、重量を大きくするのを防ぐため $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0030】

リチウム層は、金属リチウム負極の表面にデンドライト成長の特異点となる結晶粒界等の活性点が形成されにくくするように、真空蒸着、スパッタリング法等の真空成膜法によって形成する。ただし、前述したように負極の構成によってはリチウム層を真空成膜により形成しなくてもよい。この場合、リチウム層は、例えば、圧延等で形成すればよい。リチウム層の成膜条件は特に限定されず、適宜決めればよい。

【0031】

真空蒸着については、抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、イオンビーム蒸着等のいずれで行なってもよい。蒸発源は成膜する層の組成と同じものを用いればよい。

【0032】

本発明では、負極をリチウム層と金属フッ化物層とを交互に積層した多層構造とすることも好ましいが、この場合、金属フッ化物層の厚さは、デンドライトの発生・成長が十分抑制されるので $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、高抵抗化を防ぐ目的で $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、リチウム層の厚さは、十分な放電容量が得られるので $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。リチウム層と金属フッ化物層とは、デンドライトの成長を十分抑制する目的でそれぞれ2層以上積層することが好ましい。積層したリチウム層と金属フッ化物層

との合計の厚さは10  $\mu$ m以上500  $\mu$ m以下が好ましい。尚、電解液と接する最表面の金属フッ化物層の場合は0.05  $\mu$ m以上、5  $\mu$ m以下が好ましい。

## 【0033】

本発明の混合層は、金属リチウムまたはその合金と少なくとも一種の金属フッ化物とを含有するものである。混合層に用いる金属リチウムまたはその合金は上記のようなリチウム層が含有するものと同様のものであり、好ましいものも同様である。また、混合層に用いる金属フッ化物は上記のような金属フッ化物層含有するものと同様のものであり、好ましいものも同様である。

## 【0034】

混合層の組成は特に限定されないが、混合層中の金属フッ化物の含有量は、デンドライトの発生・成長が十分抑制されるので1 at%以上、特に3 at%以上であることが好ましく、リチウムに基づく放電特性を防げない範囲で50 at%以下、特に30 at%以下であることが好ましい。

## 【0035】

混合層は、通常、真空成膜によりアモルファスのものが得られる。また、混合層は、真空成膜により形成しない場合でもアモルファスであることが好ましい。

## 【0036】

混合層の厚さは、デンドライトの発生、成長が十分抑制されるので0.1  $\mu$ m以上、特に1  $\mu$ m以上が好ましく、また、体積、重量を大きくするのを防ぐ点で100  $\mu$ m以下、特に50  $\mu$ m以下が好ましい。特に、混合層が電解液と接する最表面に形成する場合には、十分な放電容量と十分な被膜の安定性を得る目的で0.5  $\mu$ m以上または50  $\mu$ m以下が特に好ましい。

## 【0037】

混合層は、安定で均一な活性点が得られるように、真空蒸着方式、スパッタリング真空成膜、CVD方式などの適宜な真空成膜方式で形成する。ただし、前述したように負極の構成によっては混合層を真空成膜により形成しなくてもよい。この場合、混合層は、例えば、圧延等で形成すればよい。混合層の成膜条件は特に限定されず、適宜決めればよい。

## 【0038】

真空蒸着については、抵抗加熱法、電子ビーム加熱法、イオンビーム蒸着等のいずれで行なってもよい。蒸発源は成膜する層の組成と同じものを用いればよい。

## 【0039】

金属フッ化物層、リチウム層、混合層は組成が均一であることが好ましいが、膜厚方向に濃度勾配を有していてもよい。例えば、混合層では、電解液と接する最表面に金属フッ化物を多く含むようにしてもよい。このような濃度勾配を有する層は、層の形成時に成膜条件を経時的に変化させることで得られる。

## 【0040】

本発明のリチウム二次電池では、負極に、リチウムと実質的に反応しない、炭化水素またはエステルを少なくとも1種含有する疎水性物質層を形成することも好ましい。疎水性物質層が含有する炭化水素またはエステルは、炭素の一部がケイ素で置換されているもの、水素の一部または全部がフッ素で置換されているものも含む。疎水性物質層は、炭化水素および／またはエステルを1種含有しても2種以上含有していてもよい。

## 【0041】

エステルは、カルボン酸エステルが好ましく、脂肪酸エステルまたはフェニルカルボン酸エステルのいずれか1種以上であることが好ましい。また、ジエステルであることが好ましい。疎水性物質層がカルボン酸エステルまたはフッ素化カルボン酸エステルのいずれか1種以上、特にフタル酸エステルまたは安息香酸エステルのいずれか1種以上を含有することがより好ましい。これらも、炭素の一部がケイ素で置換されていても、水素の一部または全部がフッ素で置換されていてもよい。

## 【0042】

疎水性物質層が含有する炭化水素および／またはエステルとしては、具体的には、フタル酸ジオクチル、セチルナフタリンまたはネロリ油等が好ましく、特に、金属リチウム表面との親和性を有する化合物であることが好ましく、中でもフタル酸ジオクチルのようにフェニル基を有していることがより好ましい。

## 【0043】

疎水性物質層は、負極の最表面に形成することが好ましい。これらの疎水性物質でのリチウム金属の表面処理によって、リチウムの表面に疎水性物質の膜が形成されてリチウム表面の均一性が向上する。特に、エステルを構成するカルボン酸基は、リチウム金属表面にエステルが安定に結合するとともに、エステルが有しているアルキル鎖、フェニル鎖等のような反応性の低い疎水基がリチウム金属表面を安定して被覆する作用を有している。その結果、リチウム金属表面でのデンドライト生成を抑制するとともに、電池組立時に電解液、正極、およびセパレーター等の原材料から導入される水分との反応も抑制できる。

## 【0044】

また、さらに水分などの悪影響を防ぐことができるので、疎水性物質層の下には金属フッ化物層を形成することが好ましい。

## 【0045】

また、金属フッ化物層を負極の最表面に形成し、その下に疎水性物質層を形成することも好ましい。それによって、水分などの悪影響を防ぐことができ、リチウム金属表面でのデンドライト発生・成長が抑制され、さらに優れたサイクル特性が得られる。

## 【0046】

疎水性物質層の厚さは、外気・水分等の影響を防ぐために $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上、特に $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、体積、重量を大きくしないという点で $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、疎水性物質層は、負極の全面に形成されていることが好ましい。

## 【0047】

このような疎水性物質層は、疎水性物質中への浸漬、疎水性物質のスパッタリングあるいは蒸着などによって形成できる。その成膜条件は適宜決めればよい。

## 【0048】

本発明のリチウム二次電池の負極は、上記のような金属フッ化物層とリチウム層、または混合層、さらに必要に応じて疎水性物質層によって構成される。その構成例の概略断面図を図1～6に示す。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0049】

図1に示すリチウム二次電池の負極は、集電体11の上に、金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層12を有し、その上に少なくとも一種の金属フッ化物を含有する金属フッ化物層13を有するものである。リチウム層12、金属フッ化物層13は真空成膜により形成される。

## 【0050】

図2に示すリチウム二次電池の負極は、集電体11の上に、金属フッ化物層13、その上にリチウム層12、その上に金属フッ化物層13を有するものである。リチウム層12、金属フッ化物層13は真空成膜により形成される。

## 【0051】

図3に示すリチウム二次電池の負極は、集電体11の上に、リチウム層12、金属フッ化物層13を4層ずつ交互に積層しているものである。リチウム層12、金属フッ化物層13は真空成膜により形成されることが好ましい。

## 【0052】

図4に示すリチウム二次電池の負極は、集電体11の上に、金属リチウムまたはその合金と少なくとも一種の金属フッ化物とを含有する混合層14を有するものである。混合層14は真空成膜により形成されることが好ましい。さらに混合層14の上に、炭化水素またはエステルを少なくとも1種含有する疎水性物質層を形成することも好ましい。

## 【0053】

図5に示すリチウム二次電池の負極は、集電体11の上に、リチウム層12、その上に炭化水素またはエステルを少なくとも1種含有する疎水性物質層15、その上に金属フッ化物層13を有するものである。リチウム層12、金属フッ化物層13は真空成膜により形成されることが好ましい。

## 【0054】

図6に示すリチウム二次電池の負極は、集電体11の上に、リチウム層12、その上に金属フッ化物層13、その上に炭化水素またはエステルを少なくとも1種含有する疎水性物質層15を有するものである。リチウム層12、金属フッ化物層13は真空成膜により形成されることが好ましい。

## 【0055】

本発明のリチウム二次電池において用いる集電体（導電性基体）としては、特に限定されず、公知のものを使用すればよく、例えば、銅、ニッケル、ステンレス、アルミニウム、銀等の金属箔等のシート状物が挙げられる。その厚さは、通常、5~20 $\mu$ m程度が好ましい。

## 【0056】

また、本発明のリチウム二次電池において用いる正極としては、特に限定されず、公知のものを使用すればよく、例えば、 $Li_xMO_2$ 、 $Li_xMO_3$ （ただしMは、少なくとも1つの遷移金属を表す。）である複合酸化物、例えば、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMnO_3$ 、 $Li_xNi_yC_{1-y}O_2$ などを、カーボンブラック等の導電性物質、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の結着剤をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の溶剤と分散混練したものをアルミニウム箔等の基体上に塗布したものを用いることができる。

## 【0057】

本発明のリチウム二次電池は、乾燥空気または不活性気体雰囲気において、上述のような負極と正極とを、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムからなるセパレータを介して積層、あるいは積層したものを巻回した後に、電池缶に収容したり、合成樹脂と金属箔との積層体からなる可とう性フィルム等によって封口することによって電池を製造することができる。

## 【0058】

本発明のリチウム二次電池において用いる電解液としては、特に限定されず、公知のものを使用すればよく、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類、1,2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（E

ME) 等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を一種または二種以上を混合して使用し、これらの有機溶媒に溶解するリチウム塩を溶解させる。リチウム塩としては、特に限定されず、公知のものを使用すればよく、例えば、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、LiBr、LiI、LiSCN、LiCl、イミド類などが挙げられる。

## 【0059】

また、電解液に代えてポリマー電解質を用いてもよい。ポリマー電解質も特に限定されず、公知のものを使用すればよい。

## 【0060】

## 【実施例】

以下に、実施例および比較例を示し、本発明を詳細に説明する。

## (実施例1)

## (蒸着法による負極の作製)

以下のようにして図1のような本実施例1の負極を作製した。

## 【0061】

真空蒸着装置内を真空中度 $10^{-5}$  Paに減圧し、縦50 mm、横50 mm、厚さ10  $\mu$ mの銅箔(集電体11)を基板とし、リチウムを電子ビームで蒸発させ、基板温度を90 °C、成膜速度を10nm/sとして、厚さ20  $\mu$ mのリチウム層12を形成した。次に、真空中を破らず別の蒸発源からLiFを抵抗加熱で蒸発させ、室温下(基板温度25°C)、成膜速度を1nm/sで前記リチウム層12上に厚さ2  $\mu$ mのLiF層13を形成し、本発明

の実施例1の負極を形成した。

(電池の作製)

前記リチウム層12とLiF層13が形成された銅箔11を45 mm×40 mmのサイズに切り取り、ニッケルタブを溶接して負極とし、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ をカーボンブラック、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) と混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を溶剤として分散混練した正極塗料をアルミニウム箔の一方の面に、乾燥後の厚さ130  $\mu\text{m}$ となるように塗布したものを正極とした。溶媒としてエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) 混合溶媒 (EC : DEC = 3 : 7) を用い、この中に1MのLiPF<sub>6</sub>を溶解させることにより電解質溶液とした。そして、負極と正極とをポリエチレン製の多孔膜のセパレーターを介して積層し、アルミニウム箔の一方の面にポリプロピレンフィルムを、他方にはナイロン製フィルムを積層したラミネートフィルムを外装材に用いてリチウム二次電池を作製した。

(サイクル特性)

温度20°C、充電レート0.5C、放電レート0.5C、充電終止電圧4.2 V、放電終止電圧3.0 Vとする充放電サイクル試験を行い、サイクル寿命を求めた。ここでサイクル寿命は、放電容量が1サイクル目の80%になったところのサイクル数とした。実施例1のリチウム二次電池のサイクル数は200回であった。

(比較例1)

負極形成において真空蒸着で金属リチウム層12を形成した後に、金属フッ化物の形成を行わなかった点を除き、実施例1と同様にして図7に示すような比較例1の負極を作製した。そして、この負極を用いて実施例1と同様に電池を作製し、実施例1と同様にサイクル特性を調べた結果、サイクル寿命は40回であった。

(比較例2)

縦50 mm、横50 mm、厚さ10  $\mu\text{m}$ の銅箔11上に、リチウム層16を圧延により厚さ20  $\mu\text{m}$ になるように形成した。次に、この銅箔を真空蒸装置内に設置し、先に形成したリチウム層16の上に実施例1と同様にして厚さ2  $\mu\text{m}$ のLiF層13を形成し、図8に示すような比較例2の負極を作製した。そして、この負極を用いて実施例1と同様に電池を作製し、実施例1と同様にサイクル特性を調べた結果、サイクル寿命は35回であった。

## (比較例3)

## (負極の作製)

真空蒸着装置内を真空中度 $10^{-5}$  Paに減圧し、縦50 mm、横50 mm、厚さ10  $\mu$ mの銅箔（集電体11）を基板とし、リチウムを電子ビームで蒸発させ、基板温度を90°C、成膜速度を10nm/sとして、厚さ20  $\mu$ mのリチウム層12を形成した。このリチウム層が付いた銅箔を大気開放し2時間大気に曝し、表面に水酸化リチウムおよび酸化リチウムの被膜を自然形成した。

## (電池の作製)

前記リチウム層12が形成された銅箔11を45 mm×40 mmのサイズに切り取り、ニッケルタブを溶接して負極とし、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>をカーボンブラック、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）と混合し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を溶剤として分散混練した正極塗料をアルミニウム箔の一方の面に、乾燥後の厚さ130  $\mu$ mとなるように塗布したものを正極とした。溶媒としてエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）混合溶媒（EC : DEC = 3 : 7）を用い、この中に1MのLiPF<sub>6</sub>を溶解させた後、さらに水分濃度が800ppmになるように水を混入させ電解質溶液とした。そして、負極と正極とをポリエチレン製の多孔膜のセパレーターを介して積層し、アルミニウム箔の一方の面にポリプロピレンフィルムを、他方にはナイロン製フィルムを積層したラミネートフィルムを外装材に用いて比較例3のリチウム二次電池を作製した。そして、この作成した二次電池を80時間放置し、負極表面にフッ化リチウムの被膜（LiF層17）を形成した。比較例3のリチウム二次電池の負極の概略断面図を図9に示す。

## (サイクル特性)

そして、実施例1と同様にサイクル特性を調べた結果、サイクル寿命は45回であった。

## (比較例4)

## (負極の作製)

真空蒸着装置内を真空中度 $10^{-5}$  Paに減圧し、縦50 mm、横50 mm、厚さ10  $\mu$ mの銅箔（集電体11）を基板とし、リチウムを電子ビームで蒸発させ、基板温度を90°C、成膜速度を10nm/sとして、厚さ20  $\mu$ mのリチウム層12を形成した。次に、リチ

ウムを蒸着した前記基板を大気に触れることなく真空槽に隣接し、容量濃度0.05%程度のフッ化水素が含まれるのアルゴンガスで満たされたグローブボックスに移動させ、室温で2時間程度放置し、LiF層17を形成し、図9のような比較例4の負極を作製した。

(電池の作製とサイクル特性)

前記リチウム層12とLiF層17が形成された銅箔11を45 mm×40 mmのサイズに切り取り、実施例1と同様に電池を作製した。そして、実施例1と同様にサイクル特性を評価した結果、サイクル寿命は45回であった。

【0062】

実施例1と比較例1~4の結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
Li層	蒸着	蒸着	圧延	蒸着	蒸着
LiF層	蒸着	—	蒸着	電解液と反応	HFと反応
サイクル数	200	40	35	45	45

【0064】

実施例1のリチウム二次電池のサイクル数は200回であり、比較例1の5倍、比較例2の5.7倍、比較例3および比較例4の4.4倍であった。これは、集電体上に蒸着成膜により金属リチウム層とフッ化リチウム層とを積層させたことで、比較例1~4に示す場合よりも負極表面被膜の均一性が向上する、反応性の低いLiF層がリチウム金属表面を安定して被覆する作用などによる効果が現れたものと考えられる。

(実施例2~5)

上記実施例1に示したLiFの代わりに、表2に示す金属フッ化物を用いた以外は、実施例1と同様に負極および電池を作製し評価した。

【0065】

実施例1~5の結果を表2に示す。実施例1と同様、比較例と比較して、サイクル寿命の大幅な向上が確認された。

【0066】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
金属フッ化物	LiF	MgF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	AgF
サイクル数	200	180	175	150	120

【0067】

(実施例6)

(蒸着法による負極の作製)

以下のようにして図2のような本実施例6の負極を作製した。

【0068】

真空蒸着装置内を真空度 $10^{-5}$  Paに減圧し、縦50 mm、横50 mm、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔（集電体11）を基板とし、この基板上にLiFを抵抗加熱源から蒸発させ、基板温度25°C、成膜速度を1nm/sで厚さ $0.2\mu\text{m}$ のLiF層13を形成した。次にリチウムを電子ビームで蒸発させ、基板温度を90°C、成膜速度を10nm/sとして、厚さ $20\mu\text{m}$ のリチウム層12を形成した。さらに、前記リチウム層12の上に真空を破らずLiFを抵抗加熱で蒸発させ、室温下（基板温度25°C）、成膜速度を1nm/sで、厚さ $2\mu\text{m}$ のLiF層13を形成し、本発明の実施例6の負極を形成した。

(電池の作製)

前記LiF層13とリチウム層12が形成された銅箔11を45 mm×40 mmのサイズに切り取り、ニッケルタブを溶接して負極とし、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

(サイクル特性)

実施例1と同様にサイクル特性を評価した結果、サイクル寿命は270回であり、比較例1の6.8倍であった。また、サイクル数は実施例1よりも35%向上しており本実施例6に示すように集電体11に接するようにフッ化リチウム層13を設け、その上にリチウム層12を積層した負極を用いることの有効性が示唆された。

(実施例7~10)

上記実施例6に示したLiFの代わりに、表2に示す金属フッ化物を用いた以外は、実施例6と同様に負極および電池を形成し評価した。

## 【0069】

実施例6～10の結果を表3に示す。

## 【0070】

## 【表3】

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
金属フッ化物	LiF	MgF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	AgF
サイクル数	270	195	190	180	150

## 【0071】

## (実施例11)

## (蒸着法による負極の作製)

以下のようにして図3のような本実施例11の負極を作製した。

## 【0072】

真空蒸着装置内を真空中度 $10^{-5}$  Paに減圧し、縦50 mm、横50 mm、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔（集電体11）を基板とし、リチウムを電子ビームで蒸発させ、基板温度を90°C、成膜速度を10nm/sとして、厚さ $5\mu\text{m}$ のリチウム層12を形成した。次に、真空を破らず別の蒸発源からLiFを抵抗加熱で蒸発させ、室温下（基板温度25°C）、成膜速度を1nm/sで、前記リチウム層12の上に厚さ $0.5\mu\text{m}$ のLiF層13を形成した。次に前記LiF層13上に厚さ $5\mu\text{m}$ のリチウム層12と $0.5\mu\text{m}$ のLiF層13を交互に3回形成し、本発明の実施例11の負極を形成した。最終層のLiF層13は厚さ $2\mu\text{m}$ になるように形成した。

## (電池の作製)

前記リチウム層12とフッ化リチウム層13が交互に積層された銅箔11を45mm×40mmのサイズに切り取り、ニッケルタブを溶接して負極とし、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

## (サイクル特性)

実施例1と同様にサイクル特性を評価した結果、サイクル寿命は300回であり、比較例1の7.5倍であった。また、サイクル数は実施例1や実施例6よりもさらに向上しており、本実施例11に示すように集電体11の上に蒸着により形成したリチウム層12とLiF層13とを交互に積層させた負極を用いることのさらなる有効性が示

唆された。

(実施例12~15)

上記実施例10に示したLiFの代わりに表3に示す金属フッ化物を用いた以外は、実施例11と同様に負極および電池を作製し評価した。

【0073】

実施例11~15の結果を表4に示す。

【0074】

【表4】

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
フッ化物	LiF	MgF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	AgF
サイクル数	300	205	180	190	180

【0075】

(実施例16)

(蒸着法による負極の作製)

以下のようにして図4のような本実施例16の負極を作製した。

【0076】

真空蒸着装置内を真空度 $10^{-5}$  Paに減圧し、縦50 mm、横50 mm、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔（集電体11）を基板とし、リチウムを電子ビームで蒸発させ、同時に別の蒸発源がらLiFを抵抗加熱で蒸発させ、LiFが層全体の5at%になるように、リチウムとフッ化リチウムの混合物からなる層（混合層14）を厚さ $22\mu\text{m}$ に形成した。混合層成膜時の基板温度は25°C、成膜速度は1nm/sとした。

(電池の作製)

前記フッ化リチウムとリチウムの混合物からなる層14が形成された銅箔を45mm×40mmのサイズに切り取り、ニッケルタブを溶接して負極とし、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

(サイクル特性)

実施例1と同様にサイクル特性を評価した結果、サイクル寿命は220回であり、比較例1の5.5倍であった。実施例16に示すように集電体11の上に蒸着により形成したリチウムとLiFの混合層14を設けた負極を用いることの有効性が示唆された

(実施例17～20)

上記実施例16に示したLiFの代わりに表4に示す金属フッ化物を用いた以外は、実施例16と同様に負極および電池を作製し評価した。

【0077】

実施例16～20の結果を表5に示す。

【0078】

【表5】

	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
フッ化物	LiF	MgF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	AgF
サイクル数	220	190	175	160	130

【0079】

(実施例21)

(蒸着法による負極の作製)

以下のようにして図5のような本実施例21の負極を作製した。

【0080】

真空蒸着装置内を真空中度 $10^{-5}$  Paに減圧し、縦50 mm、横50 mm、厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔（集電体11）を基板とし、リチウムを電子ビームで蒸発させ、基板温度を90°C、成膜速度を $10\text{nm/s}$ として、厚さ $20\mu\text{m}$ のリチウム層12を形成した。次に、大気に触れることなく前記基板を真空槽に隣接し、アルゴンガスで満たされたグローブボックスに移動させ、リチウムを蒸着した前記基板をフタル酸ジオクチル中に45°C、3時間浸漬して、リチウム表面にフタル酸ジオクチルからなる疎水性物質層15を $1\mu\text{m}$ 形成した。次に、大気開放することなく前記基板を真空槽に移動し、疎水性物質層15の上にLiFを抵抗加熱で蒸発させ、真空中度 $10^{-5}$  Pa、室温下（基板温度25°C）、成膜速度を $1\text{nm/s}$ で、 $2\mu\text{m}$ のLiF層13を形成し、本発明の実施例21の負極を形成した。

(電池の作製)

前記リチウム層12と疎水性物質層15とLiF層13とが形成された銅箔11を45 mm×40 mmのサイズに切り取り、ニッケルタブを溶接して負極とし、実施例1と同様に

リチウム二次電池を作製した。

(サイクル特性)

実施例1と同様にサイクル特性を評価した結果、サイクル寿命は300回であり、比較例1の7.5倍であった。このサイクル数は実施例1よりもさらに向上しており本実施例21に示すように蒸着により形成したリチウム層12の上にフタル酸ジオクチルからなる疎水性物質層15を形成し、さらにLiF層13を真空成膜により積層させた負極を用いることの有効性が示唆された。

(実施例22~25)

上記実施例21に示したLiFの代わりに表5に示す金属フッ化物を用いた以外は、実施例21と同様に負極および電池を作製し評価した。

【0081】

実施例21~25の結果を表6に示す。

【0082】

【表6】

	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
フッ化物	LiF	MgF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	AgF
サイクル数	250	200	195	160	140

【0083】

(実施例26)

(蒸着法による負極の作製)

以下のようにして図6のような本実施例26の負極を作製した。

【0084】

真空蒸着装置内を真空度 $10^{-5}$  Paに減圧し、縦50 mm、横50 mm、厚さ10  $\mu$ mの銅箔（集電体11）を基板とし、リチウムを電子ビームで蒸発させ、基板温度を90°C、成膜速度を1nm/sとして、厚さ20  $\mu$ mのリチウム層12を形成した。次に、真空を破らず別の蒸発源からLiFを抵抗加熱で蒸発させ、室温下（基板温度25°C）、成膜速度を1nm/sで、2  $\mu$ mのLiF層13を形成した。次に、大気に触れることなく前記基板を真空槽に隣接するアルゴンガスで満たされたグローブボックスに移動させ、リチウム層12とLiF層13とを蒸着した前記基板をフタル酸ジオクチル中に45

℃、3時間浸漬して、LiF層13表面にフタル酸ジオクチルからなる疎水性物質層15を1μm形成し、本発明の実施例26の負極を形成した。

(電池の作製)

前記リチウム層12とLiF層13と疎水性物質層15とが形成された銅箔11を45mm×40mmのサイズに切り取り、ニッケルタブを溶接して負極とし、実施例1と同様にリチウム二次電池を作製した。

(サイクル特性)

実施例1と同様にサイクル特性を評価した結果、サイクル寿命は280回であり、比較例1の7倍であった。このサイクル数は実施例1よりもさらに向上しており、本実施例26に示すように蒸着により形成したリチウム層12の上にフッ化リチウム層13を真空成膜により積層させ、さらにフタル酸ジオクチルからなる疎水性物質層15を形成した負極を用いることの有効性が示唆された。

(実施例27～30)

上記実施例26に示したフッ化リチウムの代わりに表6に示す金属フッ化物を用いた以外は、実施例21と同様に負極および電池を形成し評価した。

【0085】

実施例26～30の結果を表7に示す。

【0086】

【表7】

	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
フッ化物	LiF	MgF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	AgF
サイクル数	280	210	205	180	170

【0087】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明による新しい負極を適用することで、金属リチウムまたはその合金を負極とした場合に得られる優れたエネルギー密度、起電力等の特性を有するとともに、負極のデンドライトの発生・成長を抑制し、サイクル特性に優れたリチウム二次電池とその製造方法を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のリチウム二次電池の一例（実施例1）の負極部分の概略断面図である

【図2】

本発明のリチウム二次電池の一例（実施例6）の負極部分の概略断面図である

【図3】

本発明のリチウム二次電池の一例（実施例11）の負極部分の概略断面図である

【図4】

本発明のリチウム二次電池の一例（実施例16）の負極部分の概略断面図である

【図5】

本発明のリチウム二次電池の一例（実施例21）の負極部分の概略断面図である

【図6】

本発明のリチウム二次電池の一例（実施例26）の負極部分の概略断面図である

【図7】

比較例1に用いたリチウム二次電池の負極部分の概略断面図である。

【図8】

比較例2に用いたリチウム二次電池の負極部分の概略断面図である。

【図9】

比較例3および比較例4に用いたリチウム二次電池の負極部分の概略断面図である。

【符号の説明】

11 集電体

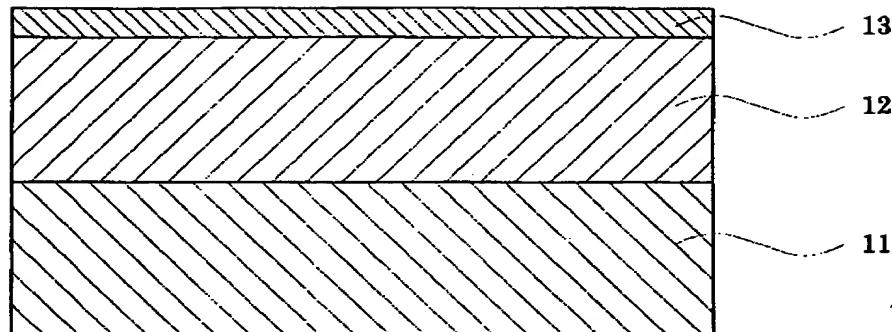
12 リチウム層

13 金属フッ化物層

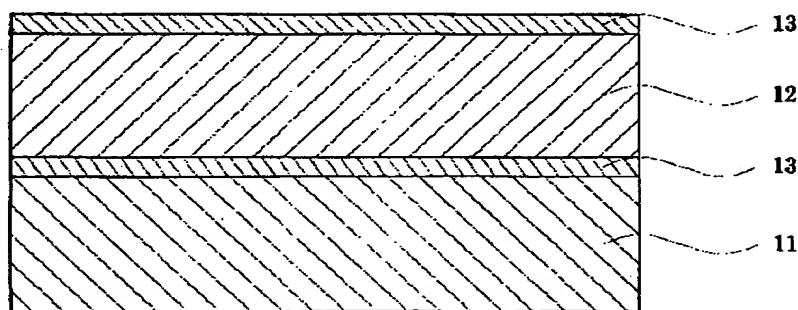
- 14 混合層
- 15 疎水性物質層
- 16 圧延金属リチウム層
- 17 化学反応により形成するフッ化リチウム層

【書類名】 図面

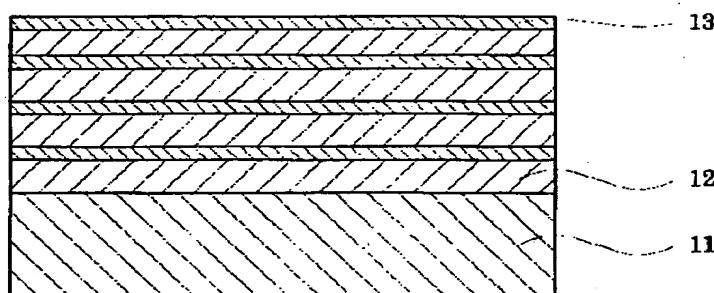
【図1】



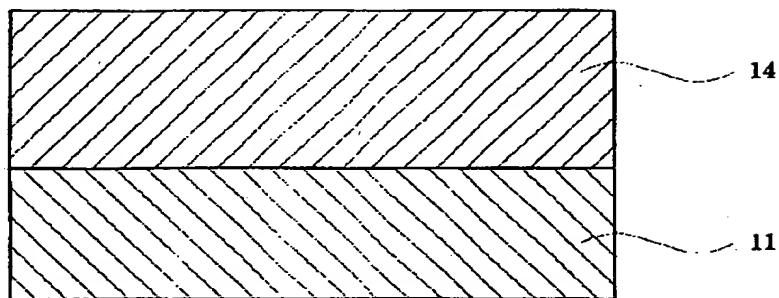
【図2】



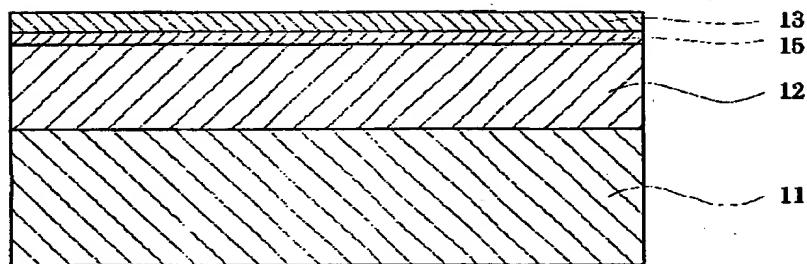
【図3】



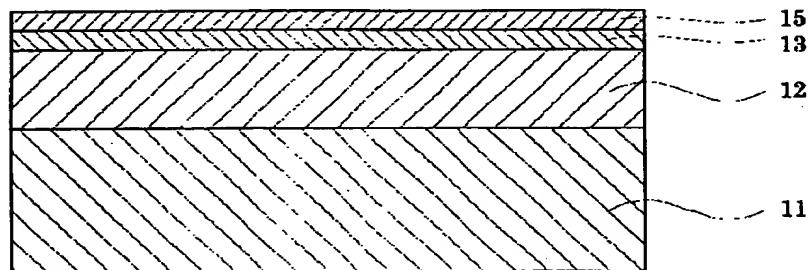
【図4】



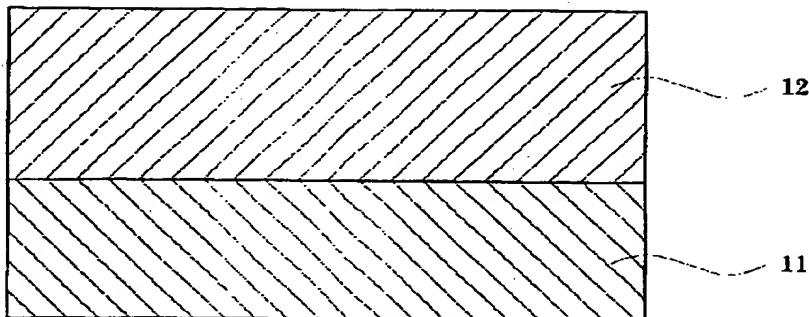
【図5】



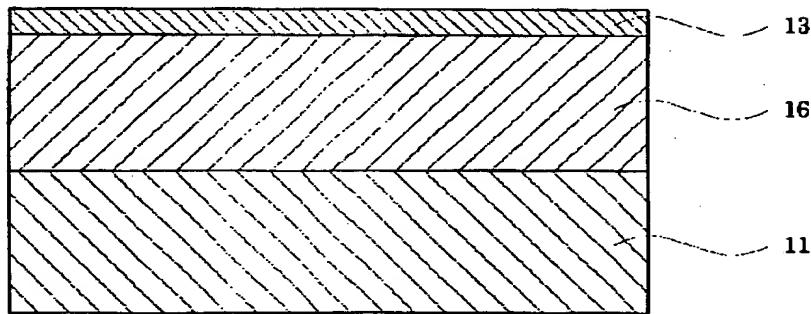
【図6】



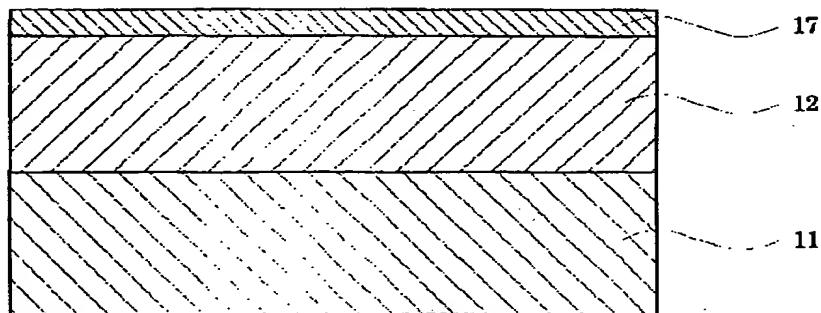
【図7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属リチウムまたはその合金を含んだ負極のデンドライトの成長を抑制し、エネルギー密度、起電力に優れ、サイクル寿命にも優れたりチウム二次電池とその製造方法を提供する。

【解決手段】 導電性基体（集電体）上に、金属リチウムまたはその合金を含有するリチウム層を含む負極を有するリチウム二次電池の前記負極に、少なくとも一種の金属フッ化物を含有する金属フッ化物層を真空成膜により設ける。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区芝五丁目7番1号

氏 名 日本電気株式会社